

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316872
(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.CI. C25D 9/02
B32B 15/08
C08K 5/3492
C08L101/00
C23C 28/00
C25D 13/08

(21)Application number : 2000-136718 (71)Applicant : MORI KUNIO
S R KAIHATSU:KK
(22)Date of filing : 10.05.2000 (72)Inventor : MORI KUNIO
KANNO MASAYUKI

(54) METHOD FOR FUNCTIONALIZING SURFACE ON ELECTROCONDUCTIVE METAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a trouble of treating a triazine thiol derivative in a method of subjecting a treated metal as an anode to an electrodeposition treatment in an electrolytic solution consisting of the triazine thiol derivative and an electrolyte to form a functional film on a surface of the metal.

SOLUTION: A method comprises forming the film of the triazine thiol derivative on the surface of the electroconductive metal, and then subjecting it to an electrodeposition treatment by using an aqueous solution including only an electrolyte except the triazine thiol derivative as an electrolytic solution, to impart functions such as a corrosion resistance, an adhesive property, and a mold releasing property to the metal surface by means of accelerating a polymerization of a film material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316872

(P2001-316872A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート ⁸ (参考)
C 25 D 9/02		C 25 D 9/02	4 F 100
B 32 B 15/08		B 32 B 15/08	G 4 J 002
C 08 K 5/3492		C 08 K 5/3492	4 K 044
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	
C 23 C 28/00		C 23 C 28/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-136718(P2000-136718)

(22) 出願日 平成12年5月10日 (2000.5.10)

(71) 出願人 591052963
森 邦夫
岩手県盛岡市高松3丁目3-16
(71) 出願人 597038080
株式会社エスアール開発
岩手県花巻市西大通り1丁目19番23号
(72) 発明者 森 邦夫
岩手県盛岡市高松3丁目3-16
(72) 発明者 管野 昌之
岩手県花巻市吹張町10番33号
(74) 代理人 100076598
弁理士 渡辺 一豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性金属についての表面機能化の方法

(57) 【要約】

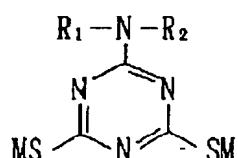
【課題】 トリアジンチオール誘導体と電解質からなる電解溶液に処理金属を陽極として電着処理し、金属表面に機能性の被膜を生成させるとした方法における当該トリアジンチオール誘導体の処理の手間を解消する。

【解決手段】 トリアジンチオール誘導体及びこれを含む溶液を用いて、導電性の金属表面にこれらの薄膜を形成させ、しかる後にトリアジンチオール誘導体を含まない電解質のみを含む水溶液を電解溶液として用い電気化学的処理を行ない、該膜材に重合反応を促して金属表面に耐食性、接着性、及び離型性などの諸機能を与えるとしたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

【式1】

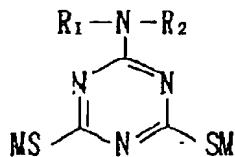


で示されるトリアジンチオール誘導体及びこれを含む溶液を用いて、導電性の金属表面にこれらの塗布薄膜を形成させ、しかる後にトリアジンチオール誘導体は含まれない電解質のみを含む水溶液を電解溶液として用い電気化学的処理を行ない、該膜材の重合反応を促して金属表面

に耐食性、接着性及び離型性などの諸機能を与えるとしたことを特徴とする導電性金属についての表面機能化の方法。

【請求項 2】 一般式

【式1】



(式中R₁は、H-, CH₃-, C₂H₅-, C₄H₉-, C₆H₁₃-, C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂-, n-C₈H₁₇-, C₁₀H₂₁-, C₁₂H₂₅-, iSO-C₁₈H₃₇-, n-C₁₈H₃₇-, C₂₀H₄₁-, C₂₂H₄₅-, C₂₄H₄₉-, CH₂=CHCH₂-, CH₂=CH(CH₂)₈-, CH₂=CH(CH₂)₉-, C₈H₁₇CH₂=CHC₈H₁₆-, C₆H₁₁-, C₆H₅-, C₆H₅CH₂-, C₆H₅CH₂CH₂-, CH₂=CH(CH₂)₄COOCH₂CH₂-, CH₂=CH(CH₂)₈COOCH₂CH₂-, CH₂=CH(CH₂)₉COOCH₂CH₂-, CF₃C₆H₄-, C₄F₉C₆H₄-, C₆F₁₁C₆H₄-, C₈F₁₇C₈H₄-, C₁₀F₂₁C₈H₄-, C₆F₁₁OC₆H₄-, C₈F₁₇OC₆H₄-, C₄F₉CH₂-, C₆F₁₃CH₂-, C₈F₁₇CH₂-, C₁₀F₂₁CH₂-, C₄FCH₂CH₂-, C₆F₁₁CH₂CH₂-, C₈F₁₇CH₂-, C₈F₁₇CH₂CH₂CH₂-, C₈F₁₇CH₂CH₂CH₂CH₂-, C₈F₁₇CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, C₁₀F₂₁CH₂CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂=CHCH₂-, C₆F₁₁CH₂=CHCH₂-, C₈F₁₇CH₂=CHCH₂-, C₁₀F₂₁CH₂=CHCH₂-, C₄F₉CH₂CH(OH)CH₂-, C₆F₁₃CH₂CH(OH)CH₂-, C₈F₁₇CH₂CH(OH)CH₂-, C₁₀F₂₁CH₂CH(OH)CH₂-を意味し、R₂はH-, CH₃-, C₂H₅-, C₄H₉-, C₆H₁₃-, iSO-C₈H₁₇-, n-C₈H₁₇-, C₁₀H₂₁-, C₁₂H₂₅-, iSO-C₁₈H₃₇-, n-C₁₈H₃₇-, C₂₀H₄₁-, C₂₂H₄₅-, C₂₄H₄₉-, CH₂=CHCH₂-, CH₂=CH(CH₂)₈-, CH₂=CH(CH₂)₉-, C₈H₁₇CH₂=CHC₈H₁₆-, C₆H₁₁-, C₆H₅-, C₆H₅CH₂-, C₆H₅CH₂CH₂-, CH₂=CH(CH₂)₄COOCH₂CH₂-, CH₂=CH(CH₂)₈COOCH₂CH₂-, CH₂=CH(CH₂)₉COOCH₂CH₂-, CF₃C₆H₄-, C₄F₉C₆H₄-, C₆F₁₃C₆H₄-, C₈F₁₇C₆H₄-, C₁₀F₂₁C₆H₄-, C₄F₉CH₂-, C₆F₁₃CH₂-, C₈F₁₇CH₂-, C₁₀F₂₁CH₂-, C₄FCH₂CH₂-, C₆F₁₁CH₂CH₂-, C₈F₁₇CH₂-, C₈F₁₇CH₂CH₂CH₂-, C₁₀F₂₁CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂=CHCH₂-, C₆F₁₁CH₂=CHCH₂-, C₈F₁₇CH₂=CHCH₂-, C₁₀F₂₁CH₂=CHCH₂-, C₄F₉CH₂CH(OH)CH₂-, C₆F₁₃CH₂CH(OH)CH₂-, C₈F₁₇CH₂CH(OH)CH₂-, C₁₀F₂₁CH₂CH(OH)CH₂-である。またR₁-N-R₂は、SH-, CH₂=CH(CH₂)₄COOCH(CH₂CH₂)₂N-, CH₂=CH(CH₂)₈COOCH(CH₂CH₂)₂N-, C₄F₉COOCH(CH₂CH₂)₂N-, C₆F₁₃COOCH(CH₂CH₂)₂N-, C₈F₁₇COOCH(CH₂CH₂)₂N-, C₁₀F₂₁COOCH(CH₂CH₂)₂N-である。さらに通常MはHと1/2Mg, 1/2Caなどである。)

で示されるトリアジンチオール誘導体と有機ペインダーの混合物溶液を用いて、導電性の金属表面に塗布薄膜を形成させ、しかる後にトリアジンチオール誘導体は含まない電解質のみを含む水溶液を電解溶液として用い電気化学的処理を行ない、該膜材の重合反応を促して金属表面に耐食性、接着性及び離型性などの諸機能を与えるとしたことを特徴とする導電性金属についての表面機能化の方法。

【請求項3】 請求項1または2の表面機能化された膜上にさらに高分子材料を直接接着させて複合化したこと を特徴とする導電性金属についての表面機能化の方法。

[0001]

【発明が属する技術分野】本発明は、導電性金属についての表面機能化の方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属の表面機能化（防食性、接着性、離型性、撥水撥油性、潤滑性、非汚染性、非粘着性の付与）の方法としては、従来よりクロム酸処理やリン酸処理などの電着処理が採用されてきたが、最近はその排水処理に問題があり、今後廃止される方向にある。さらにこれら電着処理表面は表面張力が高く、有機材料との馴染みが悪いので直接複合化（さらなる耐食性向上のための高分子材料膜の積層）に適さないと言われていた。

【発明の詳細な説明】

【0003】叙上の複合化の欠点を解消した金属表面処理法として、本発明者等は特公平5-51671号にて、トリアジンチオール誘導体と電解質からなる電解溶液に処理金属を陽極として電着処理し、金属表面に機能性の被膜を生成させるとした方法を提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】叙上の方法は、現在種々の分野で使用されているが、この方法の最大の難点は電解溶液から処理金属を取り出し水洗する時に排出する未反応のトリアジンチオール誘導体を処理する必要があることと電解溶液の補給や浴の管理で煩わしいことである。

【0005】本発明は叙上の事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、トリアジンチオール誘導体の処理を不要とし、かつ、浴の管理や廃水処理の問題も生じない新規な金属の表面機能化の方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

に、本発明の表面機能化の方法は、トリアジンチオール誘導体及びこれを含む溶液を用いて、導電性の金属表面にこれらの塗布薄膜を形成させ、しかる後にトリアジンチオール誘導体は含まない電解質のみを含む水溶液を電解溶液として用い電気化学的処理を行ない、該膜材の重合反応を促して金属表面に耐食性、接着性及び離型性などの諸機能を与えるとしたものである。

【0007】

【作用】トリアジンチオール誘導体を固体状態で金属に付着させ、その後電着処理するため、水洗時のトリアジンチオールと誘導体の処理、これを含む浴の管理や廃水処理の問題が一切ないものとなる。

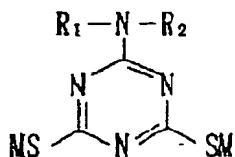
【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を説明する。

【0009】本発明でのトリアジンチオール誘導体としては、下記の一般式に示される。

【0010】

【式1】



有効な添加量はトリアジンチオール誘導体の種類、金属の種類、及び電解条件によっても異なるので一義的に限定できない。しかしこれ一般的には上記のトリアジンチオール誘導体は溶剤 100 ml に対して、0.001~1.0 g 程度、好ましくは 0.01~1 M 程度範囲内で添加して使用される。0.001 wt% 以下では被膜の形成速度が遅く、また 1.0 wt% 以上では表面状態が凹凸となりまた電着処理がし難い。

【0011】本発明で使用する溶剤とはトリアジンチオール誘導体と有機バインダーを高揚化することが条件である。具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、カルビトール、セルソルブ、ジオ

キサン、アセトン、モルホリン、メチルエチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジクロルメタン、トリクロロエタン等を挙げることができる。

【0012】トリアジンチオール誘導体を直接溶剤に溶解し、金属表面に薄膜を形成するとき、それ自身が低分子化合物であるため、金属表面がトリアジンチオール類で被覆できない場合がある。このような場合や被覆性を改良する場合に有機バインダーを用いる。ここでいう有機バインダーとは $RO-(CH_2CH_2O)_nH$ で示されるポリエチレンギリコール ($R=H$, $n=3 \sim 5000$) 及びその誘導体 ($R=C_mH_{2m+1}$, $m=1 \sim 10$) 、 $RO-(CH_2CH(CH_3)O)_nH$ で示されるポリプロピレンギリコール ($R=H$, $n=3 \sim 5000$) 及びその誘導体を指す。

導体 ($R=C_6H_{2m+1}$, $m=1 \sim 10$) 、酢酸ビニルービニルアルコール共重合体 (アセテート基: 30 - 60モル%) 、ポリビニルホルマール (2 - 40モル%) 、アクリル酸-ペルフオロエチルアクリレイト共重合体 (アクリル酸=5 - 30モル%) ポリビニルプロリドン、ポリビニルピリジン、ヘキサメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ジメチロールフィノール、リノール酸、リノレン酸など水溶性の物質である。アクリル酸-ペルフオロエチルアクリレイト共重合体等を挙げることができる。

【0013】ここで使用する金属とはマグネシウムとマグネシウム合金、アルミニウム、コバルト、鉄及び加工鉄、ステンレス (SUS304及びSUS430等) 、ネオジ鉄、ニッケル及びニッケルメッキ物、鈴及び鈴メッキ物、亜鉛及び亜鉛物、亜鉛ニッケル合金、パーマロイ、銅、黄銅、青銅、リン青銅、脱酸素銅、チタン、クロム及びクロムメッキ物、パラジウム及びパラジウムメッキ物、銀及び銀メッキ物、金及び金メッキ物、プラチナ、ITO、白金及び白金メッキ物等を例示することができ、原理的には導電体であれば何でもよい。

【0014】金属表面へのトリアジンチオール誘導体薄膜の形成は、少なくともトリアジンチオールを含有した溶液に金属を浸漬、噴霧及びコートにより行なうことができる。浸漬とはトリアジンチオール含有溶液に処理金属を一定条件で浸漬後、乾燥して金属表面にトリアジンチオール薄膜を得る方法である。噴霧とは噴霧器を用いて処理金属に吹き付けて、表面にトリアジンチオールの薄膜を得る方法である。また、コートとはコーティング、ロール及び印刷機器を用いて、処理金属表面に薄膜を形成させる方法である。

【0015】本発明の電気化学的処理法とは電解質を加えた水溶液にトリアジンチオール薄膜がコートされた金属を浸漬して、電解処理する方法である。この時、トリアジンチオール薄膜コート金属を陽極として、また白金やステンレス板を陰極として、電位走査法、定電流法、定電位法、パルス定電位及びパルス定電流法等の電解法によって、トリアジンチオールの電気化学的処理が行なわれる。

【0016】電解溶液は電解質を純粋に溶解し、pHは絶えず7以下に調整して用いる。

【0017】ここで使用される電解質とは一般に、 $Li_2C_0_3$ 、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 K_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 K_2SO_3 、 $LiNO_2$ 、 $NaNO_2$ 、 KNO_2 、 $LiNO_3$ 、 $NaNO_3$ 、 $NaNO_3$ 、 $NaClO_4$ 、 $Na_2B_2O_7$ 、 Na_2MoO_4 、等を挙げることができる。これらの濃度は一般に、0.0001M～5M、望ましくは0.01M～0.1Mの範囲である。

【0018】電解液の温度は溶剤の凝固点や沸点と関係するので一義的に特定できないが、例えば、水溶液では1°C～99°C、好ましくは10°C～90°Cである。

【0019】対極 (陰極) 材料は電解溶液と反応したり、導電性の著しく低いものでない限り何でもよいが、

一般にステンレス、白金、カーボン等の不活性導電体が使用される。

【0020】定電位法は-2～10Vvs. SCE、好ましくは自然電位から酸化電位の範囲であるが、酸化電位が明確に測定できない場合もあるので一義的に限定できない。自然電位以下では全く重合しないし、酸化電位以上では溶剤の分解が起こる危険性がある。

【0021】定電位法において電流密度は0.0005～50mA/cm²、好ましくは0.01～5mA/cm²が適当である。0.01mA/cm²より少ないと、被膜成長に時間がかかり過ぎる。また5mA/cm²より大きいと被膜に亀裂が生成したり、金属の溶出が見られ好ましくない。

【0022】パルス法における電解電位及び電解電流密度は上記の通りであるが、時間幅は0.01～10分間、好ましくは0.1～2分間である。0.1分間よりも短くてもまた長くてもパルス法の効果が十分に発揮されなくなる。

【0023】金属の前処理は有機物などの異物が付着している場合はこれを除去しなければならないので、溶剤とアルカリ脱脂を組合せて行なう。酸化物等は表面の導電性を著しく低下させない限り問題ない。もちろん酸化物等が厚くて導電しない場合は、活性化の目的で通常の酸性洗浄処理等を行う場合もある。

【0024】上記の範囲はいずれも一つの目安であり、それぞれの条件因子及びその組合せが変化すると変わることは当然である。

【0025】このようにして電気化学的処理された金属製品は種々の高分子材料を塗布 (刷毛塗り、スプレー塗り)、プレス、押し出し成形、ラミネート成形及び射出成形等により複合化することが可能である。複合化の重要なポイントは重合化された薄膜と高分子材料の表面張力のマッチング及び界面反応の生成させる組み合わせを選択することである。

【0026】ここでいう高分子とは一般的に定義されているものであるが、これらを例示すると、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリイソブチレン、エチレンプロピレン重合体、ポレアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリシアノアクリレート、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリイソブレン、ポリブダジエン、ブダジエン-スチレンゴム、ブダジエン-アクリルニトリルゴム、ポリクロロブレン、ポリアセタール、エチレンプロピレンダイエンゴム、ポリアミド樹脂 (ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン11)、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、シリコン樹脂、シリコンゴム、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケト

ン、ポリスルホン、ポリカーボネイト、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンデンノルボルネン(ゼオネックス)等を挙げることができる。これらは添加剤を添加して塗料、フィルム及び樹脂ペレットに成形し、塗布、浸漬、プレス、押出成形、ラミネート成形及び射出成形等により複合化する。

【0027】

【実施例】本発明の実施例を説明する。

【0028】トリアジンチオールコートステンレス板の電着処理、メタノール100mlにトリアジンチオール0.2gを溶解し、これに前処理したステンレスSUS304(前処理:アセトン中で10分間超音波脱脂、0.1N-

Na₂SO₄水溶液5分間洗浄)を40°Cで5分間浸漬後、ドライヤーですかさず乾燥し、トリアジンチオール誘導体コートステンレス板を得た。これを0.3M-NaNO₂水溶液の入った電解浴に入れた。陰極を対極SUS304板(30×60×0.2mm)、陽極を作用極トリアジンチオール誘導体コートステンレス板(15×3×60mm)として、0.1mA/cm²の電流密度、70°Cで5及び10分間有機メッキした。電着終了後、試料は水、メタノールで洗浄して未反応物を除き、ドライヤーで乾燥させて電気化学的処理試料とした。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	$ \begin{array}{c} \text{R}_1-\text{N}-\text{R}_2 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{N} \\ \quad \\ \text{HS} \quad \text{SH} \end{array} $		トリアジンチオールコート量(μm)	処理時間(分間)	重合率(wt%)	接触角
	R ₁ -	R ₂ -				
実施例1	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	190	5	60	60
実施例2	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	190	10	80	80
実施例3	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	190	20	90	85
実施例4	CH ₂ =CHCH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ -	160	10	62	65
実施例5	n-C ₈ H ₁₇ -	n-C ₈ H ₁₇ -	270	10	85	94
実施例	i-C ₈ H ₁₇ -	i-C ₈ H ₁₇ -	240	10	96	98
比較例2	-	-	-	-	-	23

以上の如く、ステンレス板状のトリアジンチオール被膜量は0.2wt%の時、表1の結果が得られた。ステンレス板状に付着するトリアジンチオール量は明らかに、トリアジンチオールの種類によった。一般的傾向として分子量の高いものほど付着した。このようにして得られたステンレス板状のトリアジンチオール固体被膜を0.3MNaNO₂水溶液電解浴に入れて、70°Cの電解浴温度、0.1mA/cm²の電流密度で電解すると、高い収率でトリアジンチオールモノマー被膜がポリマー被膜に変化していることがわかった。重合率は有機メッキ処理後メタノールに30°Cで30分間浸漬し、未反応モノマーを除去後、乾燥して重量を測定し、電着前後の被膜重量から計算した。ステンレス板状のトリアジンチオールモノマー被膜はメタノールに20°C10分間浸漬すると、100wt%溶解するので、メタノールに溶解しない有機物は

トリアジンチオールの重合成分である。接触角も重合率が低いときは等方性のトリアジンチオールのモノマー影響で低い接触角を示すが、重合率が高くなるに従い異方性のポリマー被膜が生成するため、高い接触角となっていることがわかる。

【0030】

【発明の効果】以上のように本発明は構成されるので、トリアジンチオール誘導体を固体状態で金属に付着させ、その後電気化学的処理をするため、トリアジンチオール誘導体水溶液が介在することがなく、従って該水溶液について生じる浴の管理や廃水処理の問題が一切ない。金属材料への防食性、接着性、離型性、撥水撥油性、潤滑性、非汚染性、非粘着性等が要求される分野に好便性をもって応用可能であることが予想される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C 25 D 13/08

識別記号

F I
C 25 D 13/08

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4F100 AB01B AB04 AK01A AK01C
AK04 AK15 AK31A AK54
AL05A BA02 BA03 BA07
BA10B BA10C CB00 EC182
EH462 EJ082 EJ612 JB01
JG01B JK06 JK16 JL00
JL06 JL13 JL14
4J002 AA00W BE06W BF02W BG04W
BJ00W CH02W EU186 FD206
GH00
4K044 AA02 AA03 AA06 BA21 BB03
BB04 BC00 BC02 CA17 CA31
CA53 CA62